УДК 543.544-414.2

ТАБЛЕТИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА ЛИТИЯ

Р.М. Билялов, Н.Ю. Кобзарь, А.Ю. Макасеев, В.А. Хохлов

Северская государственная технологическая академия
E-mail: secretary@ssti.ru

Приведена принципиальная схема промышленной установки и результаты исследований технологии получения таблетированных сорбентов на основе фторида лития. Представлены результаты исследования зависимостей удельной поверхности сорбента, максимальной разрушающей нагрузки на таблетку сорбента, относительной пористости и размера пор от условий приготовления: прессования, увлажнения шихты и содержания порообразователя в исходной шихте.

В ряду применяемых сорбентов в газофторидных технологиях (очистка электролизного фтора от фторида водорода, утилизация и селективная сорбция газообразных фторидов, получение летучих фторидов, очистка неорганических фторидов от лимитирующих примесей) наибольшую эффективность показал фторид лития, что подтверждают результаты, приведенные в работах [1–5]. Предварительное изучение равновесия в системе LiF-HF позволяет сделать положительный вывод о возможности глубокой очистки газовых смесей от фторида водорода способом селективного извлечения последнего на LiF. Основным недостатком предложенного сорбента до недавнего времени являлось ограничение, связанное с невозможностью его изготовления в виде таблеток, и в связи с этим – использование его только в порошкообразном виде. Однако, горизонтальные адсорберы, спроектированные под порошкообразные сорбенты, не позволяют достигать необходимой продолжительности контакта адсорбата с сорбентом, что приводит к снижению производительности. Применение вертикальных адсорберов, заполненных порошкообразным сорбентом, невозможно вследствие высокого газодинамического сопротивления слоя.

Попытки изготовления таблетированного сорбента на основе LiF ранее были неудачными. При испытаниях в процессе сорбции HF получаемые таблетки полностью разрушались уже после первого цикла сорбции – десорбции.

Настоящая работа посвящена разработке технологии получения таблетированного сорбента на основе порошкообразного фторида лития и оптимизации технологических условий с целью получения удовлетворительных его физико-механических свойств.

Внедрение вновь разработанной технологии производства таблетированного сорбента на Сибирском химическом комбинате (г. Северск Томской области) позволило расширить возможности в решении задачи по изготовлению таблетированного сорбента на основе фторида лития с высоким содержанием основного компонента (LiF – до 90 мас. %, NH_4F – до 30 мас. % и влажностью – до 10 мас. %) [6].

Исходным материалом при получении сорбента служил порошкообразный фторид лития ТУ 6-09-3529-84 с дисперсностью 0,1...1 мм. В качестве порообразователя использовали фторид аммония ГОСТ 9546-75.

Принципиальная технологическая схема получения таблетированного сорбента (диаметр 10 мм, высота 8 мм) представлена на рис. 1. После формования таблеток сорбента проводится его сушка, для удаления из сорбента связанной воды. Параллельно протекает процесс порообразования. Оптимальная температура сушки сорбента в токе горячего воздуха

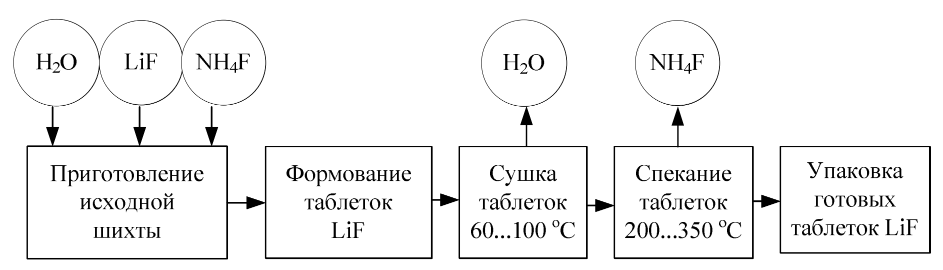


Рис. 1. *Принципиальная технологическая схема производства таблетированного LiF*

составляет 60...100 °С. Процесс спекания проводится в две стадии. На первой стадии в течение часа отгоняется фторид аммония при 200 °С, на второй проводится спекание таблеток при 350 °С в течение 2...3 ч.

Исследования по получению таблетированных сорбентов на основе фторида лития проводили в лабораторных и промышленных условиях при этом для сушки, прокалки и спекания сорбентов использовали программируемую печь «ПМ-12П» с погрешностью ±1 °С.

В ходе исследований определяли зависимости удельной поверхности сорбента, максимальной разрушающей нагрузки на таблетку сорбента, относительной пористости и размера пор от условий приготовления: прессования, увлажнения шихты и содержания порообразователя в исходной шихте.

Измерение удельной поверхности готовых сорбентов проводили методом БЭТ по ГОСТ 12997 с использованием газового хроматографа «Цвет – 100», имеющего диапазон измерений от 0,1 до 100 м²/г, с относительной погрешностью не более ±6 %.

Статическую прочность таблеток фторида лития определяли по ГОСТ 21560.2-82 «Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул». Применяли испытательную машину «МИП 100-2», имеющую диапазон измерений прочности от 0,1 до 10 МПа, с относительной погрешностью не более ±4 %.

Определение радиуса и объема пор в исследуемых таблетках проводили на основе известного «безмодельного» метода Брунауэра [7], в соответствии с которым определяли изотерму адсорбции исследуемого образца на хроматографе «Газометр ГХ-1», имеющего погрешность определения удельной поверхности по уточненной изотерме адсорбции не более ±8 %, а затем, исходя из полученной изотермы адсорбции, рассчитывали радиус и объем пор [8].

Полученные зависимости удельной поверхности сорбента, максимальной разрушающей нагрузки на гранулу сорбента, ее относительной пористости и удельной поверхности от давления прессования и увлажнения шихты, а также размера пор от содержания порообразователя в исходной шихте представлены на рис. 2–5.

В результате проведенных исследований в технологии таблетированных сорбентов установлено, что:

- давление прессования гранул в диапазоне 8...17 МПа практически не влияет на удельную поверхность получаемых сорбентов;

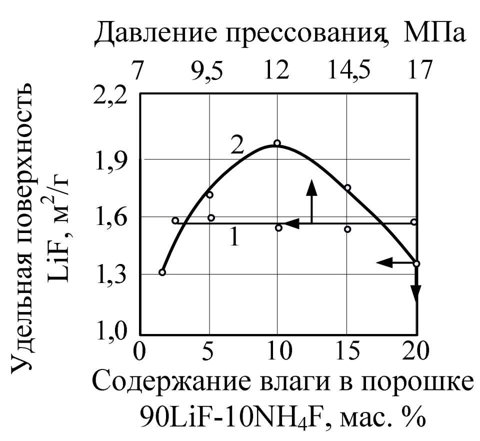


Рис. 2. *Зависимость удельной поверхности гранулированного сорбента от: 1) давления прессования и 2) увлажнения шихты*

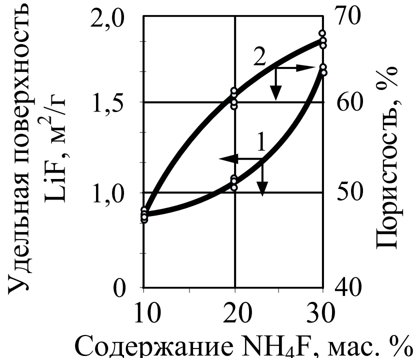


Рис. 3. *Влияние содержания NH_4F в исходной шихте на: 1) поверхность; 2) пористость гранулированного сорбента*

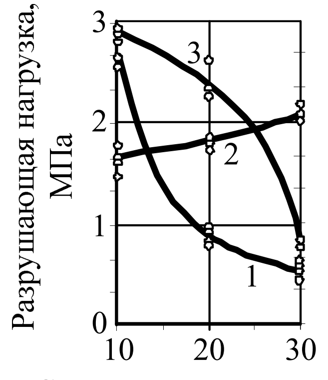


Рис. 4. *Влияние содержания NH_4F в исходной шихте на прочность гранул: 1) сорбент после сушки при 100 °С; 2) при 140 °С; 3) после спекания при температуре 300...350 °С*

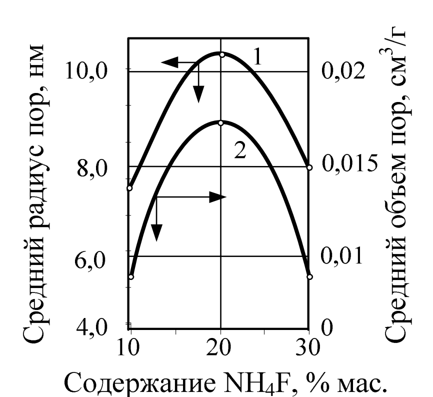


Рис. 5. *Влияние содержания NH_4F в исходной шихте на: 1) размеры и 2) объем пор*

- влажность шихты влияет на удельную поверхность получаемых сорбентов. Оптимальное содержание воды в шихте (включая воду, приходящую с исходными веществами) должно находиться до 10 мас. %. При этом шихта легко прессуется. Бóльшее содержание воды в шихте ухудшает прессование – шихта «течет», мéньшее не позволяет пропрессовать материал, и гранулы могут рассыпаться;
- при увеличении содержания NH_4F в исходной шихте увеличивается пористость сорбента, удельная поверхность и снижается его прочность. Удельная поверхность максимальна при содержании NH_4F в шихте 30 мас. %;
- предварительные измерения прочности образцов показали, что после спекания гранулы обладают прочностью на раздавливание до 3 МПа.

Для изготовления таблетированных сорбентов можно рекомендовать в качестве оптимального содержание в исходной шихте NH_4F на уровне 20 мас. %. При таком соотношении компонентов в исходной шихте достигаются оптимальный размер пор в сорбенте и удовлетворительные показатели его прочности, удельной поверхности и пористости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. – 162 с.
2. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. – М.: Атомиздат, 1975. – 239 с.
3. Опаловский А.А., Федотова т.д. Физико-химическое исследование систем, содержащих фтористый водород и фториды щелочных металлов // Известия СО АН СССР. Сер. Химия. – 1968. – № 4. – С. 32–36.
4. Опаловский А.А., Федотова т.д. Гидрофториды. – Новосибирск: Наука, 1973. – 148 с.
5. Тананаев И.В. Изотерма растворимости в системе LiF-HF-H_2O при 298 K // Химия редких металлов. – 1964. – № 1. – С. 33–35.
6. Пат. 2211726 РФ. МПК B01J 20/02. Сорбент для извлечения фторида водорода из газов и способ его получения/ В.С. Акишин, В.В. Лазарчук, Е.Н. Малый, Е.П. Мариненко, А.А. Матвеев, А.И. Рудников, В.А. Хохлов. Заявлено 03.09.2001; Опубл. 10.09.2003, Бюл. № 25. – 7 с.: ил.
7. Фримантл М. Химия в действии. – М.: Мир, 1998. – 620 с.
8. Янг Д. Кинетика разложения твёрдых веществ. – М.: Мир, 1969. – 264 с.